



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of )

Jean-Luc CABIOCH et al. )

Application No.: [ Not Assigned ] )

Continuation of PCT/EP02/07866 )

Filed: January 14, 2004 )

For: DIENE ELASTOMER WITH CYCLIC )  
VINYL UNITS AND METHODS FOR )  
OBTAINING SAME )

**MAIL STOP - Patent Application**

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

FRANCE Patent Application No. 01/10287

Filed: July 16, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application and which is identified in the original Oath/Declaration. Acknowledgment of receipt of the certified document is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: January 14, 2004

By:

  
Alan E. Kopecki  
Registration No. 25,813

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 JUIN 2002

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <u>16.07.01</u> LIEU <u>99</u> N° D'ENREGISTREMENT <u>0110287</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <u>16 JUL. 2001</u> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN Michel BOLINCHES SGD/LG/PI - F35 - LADOUX 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) P10-1368/MB			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Elastomère diénique à unités vinyliques cycliques et son procédé de préparation.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Société de Technologie MICHELIN	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		4 . 1 . 4 . 6 . 2 . 4 . 3 . 7 . 9	
Code APE-NAF		. . . .	
Adresse	Rue	23 rue Breschet	
	Code postal et ville	63000	CLERMONT-FERRAND
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 16.07.01 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0110287 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		P10-1368/MB	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 7107 et 7112	
Adresse	Rue	23, place des Carmes Déchaux	
	Code postal et ville	63040	CLERMONT-FERRAND CEDEX 09
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 73 10 71 71	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 73 10 86 96	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Michel BOLINCHES - Salarié MFPM		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1b. / 2..

REMISE DES PIÈCES DATE 16-07-01 LIEU 89 N° D'ENREGISTREMENT 0110287 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire			
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		P10-1368/MB	
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date ____/____/____ N° Pays ou organisation Date ____/____/____ N° Pays ou organisation Date ____/____/____ N°	
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		MICHELIN Recherche et Technique S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Route Louis Braille 10 et 12	
	Code postal et ville	1763	GRANGES-PACCOT
Pays		SUISSE	
Nationalité		Suisse	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pour MFPM : Mandataire 422-S/S.020 Michel BOLINCHES - Salarié MFPM		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'information, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

La présente invention concerne un élastomère diénique présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques, telles que des unités vinylcycloalcane, qui est supérieur à 8 %, un procédé de préparation par voie anionique de cet élastomère diénique et un système catalytique pour la mise en œuvre de ce procédé.

L'incorporation dans un polymère obtenu par voie anionique d'un monomère diène conjugué, tel que le butadiène, peut se faire sous la forme cis-1,4, trans-1,4 ou 1,2 (enchaînements vinyliques).

Les réactions de polymérisation anionique sont usuellement initiées par un organolithien, en présence d'un solvant hydrocarboné et d'un ou plusieurs monomères diènes conjugués. Les élastomères produits par ces réactions présentent en moyenne un taux massique d'enchaînements vinyliques qui est réduit, étant en général compris entre 8 % et 15 %. En vue d'obtenir des élastomères présentant une température de transition vitreuse (Tg) déterminée, il est connu d'ajouter au milieu de polymérisation un agent polaire, lequel a également pour effet d'élever d'une manière significative le taux moyen de ces enchaînements. Ce taux peut alors atteindre 90 %, par exemple.

Les documents de brevet américain US-A-5 620 939, US-A-5 906 956 et US-A-6 140 434 divulguent des procédés de polymérisation par voie anionique réalisés en discontinu, qui sont prévus pour élever le taux d'enchaînements vinyliques dans un élastomère diénique pouvant être un polybutadiène, un copolymère de styrène et de butadiène ou un polyisoprène. Ces procédés de polymérisation en discontinu sont mis en œuvre à une température comprise entre 30 et 100° C, et ils consistent notamment à utiliser des systèmes catalytiques comprenant :

- un agent polaire comportant un ou plusieurs hétéro-atomes, tel que le tétrahydrofurane (THF) ou la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA),
- un initiateur organolithié, tel que le n-butyllithium, et
- un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique, tel que le tert-amylate ou le mentholate de sodium.



Plus précisément, le document US-A-5 620 939 divulgue, dans ses exemples, des rapports molaires [(sel / initiateur), (sel / agent polaire), (agent polaire / initiateur)] qui sont égaux à [1 ; 0,33 ; 3], [2 ; 0,66 ; 3], [3 ; 1 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,5 ; 2] et [1 ; 0,2 ; 5].

Le document US-A-5 906 956 divulgue, dans ses exemples, les valeurs suivantes pour  
5 lesdits rapports molaires : [2 ; 1 ; 2], [0,5 ; 1 ; 0,5], [0,25 ; 0,08 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,33 ; 3], [1 ; 0,66 ; 3], [3 ; 1 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,5 ; 2] et [1 ; 0,2 ; 5].

Le document US-A-6 140 434 divulgue, dans ses exemples, les valeurs suivantes pour lesdits rapports molaires : [0,25 ; 0,03 ; 8], [0,25 ; 0,05 ; 5], [0,25 ; 0,08 ; 3], [0,25 ; 0,25 ; 1], [0,25 ; 0,5 ; 0,5], [0,15 ; 0,05 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,33 ; 3] et [0,25 ; 0,13 ; 2].

10 Indépendamment de l'élévation du taux d'enchaînements vinyliques dans ces élastomères, on a cherché par le passé à former des structures cycliques de type vinylcyclopentane dans les élastomères diéniques obtenus par voie anionique.

- Une solution pour former ces structures cycliques consiste à mettre en œuvre des  
15 réactions post-polymérisation, par exemple en traitant les élastomères par des acides de Lewis.

- Une autre solution peut consister à former ces structures cycliques directement lors de la polymérisation anionique, en réalisant celle-ci en continu avec une concentration de monomère réduite dans le milieu réactionnel et en utilisant un système catalytique spécifique.

Le document de brevet américain US-A-3 966 691 décrit, dans ses exemples de  
20 réalisation, un procédé de cyclisation du butadiène dans le milieu de polymérisation, qui consiste à utiliser un système catalytique comprenant un initiateur constitué de n-butylysodium et un activateur constitué de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA). A titre optionnel, un alcoxyde de lithium est adjoint au milieu de polymérisation pour accélérer celle-ci.

La polymérisation est réalisée en continu, à une température comprise entre -20° C et  
25 150° C, et les polybutadiènes obtenus présentent un taux massique de cycles supérieur à 40 % mais une masse moléculaire moyenne en nombre n'excédant pas 2 000 g/mol.

Les articles « G. Quack, L. J. Fetters, Macromolecules, Vol 11, n° 2, pp. 369-373, (1978) » et « A. R. Luxton, M. E. Burrage, G. Quack, L. J. Fetters, Polymer, Vol 22, pp.382-386 » décrivent également des procédés de cyclisation en continu dans le milieu de  
30 polymérisation, consistant à utiliser des systèmes catalytiques comprenant un initiateur organolithié, tel que le n-butyllithium, et un agent polaire constitué de TMEDA (on pourra se

reporter à la page 383, colonne de droite du dernier document cité, pour une description du mécanisme de cyclisation).

Les polymérisations sont réalisées à des températures comprises entre 30° et 90° C, et les polybutadiènes obtenus présentent un taux massique de cycles vinylcyclopentane d'au moins 18 % mais une masse moléculaire moyenne en nombre n'excédant pas 5 000 g/mol.

Un inconvénient majeur de ces procédés de cyclisation réside donc dans la valeur très réduite de la masse moléculaire moyenne en nombre des élastomères diéniques pouvant être obtenus.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient, et il est atteint en ce que la demanderesse vient de découvrir d'une manière surprenante que l'incorporation d'un sel d'un métal alcalin d'un alcool insaturé aliphatique ou alicyclique, à un système catalytique comprenant un initiateur organolithié et un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, ce système satisfaisant à la fois aux trois conditions suivantes :

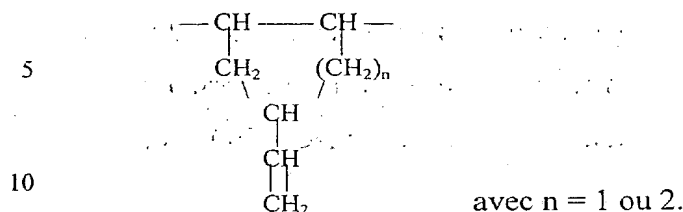
- le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2,
- le rapport molaire (sel/ agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5, et
- le rapport molaire (agent polaire/ initiateur) est strictement compris entre 8 et 100,

permet de préparer par polymérisation anionique, après réaction dans un solvant hydrocarboné inerte et avec ce système catalytique d'un ou de plusieurs monomères comprenant au moins un monomère diène conjugué, un élastomère diénique présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 8 % et une masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) comprise entre 500 et 300 000 g/mol.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, cette polymérisation anionique est réalisée en continu dans un réacteur agité et, dans ce cas, on obtient avantageusement un élastomère diénique présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques qui est supérieur à 10 % et une masse  $M_n$  comprise entre 500 et 300 000 g/mol, pour autant que ledit système catalytique satisfasse à la fois aux trois conditions suivantes :

- le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2,
- le rapport molaire (sel/ agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5, et
- le rapport molaire (agent polaire/ initiateur) est strictement compris entre 8 et 100,

Ces unités vinyliques cycliques sont de type vinylcycloalcane, et elles répondent à la formule générique suivante :



On notera que la masse  $M_n$  des élastomères diéniques obtenus par ces procédés selon l'invention (en continu ou non) peut varier dans un domaine incluant des valeurs supérieures à 10 000 g/mol, avantageusement supérieures à 50 000 g/mol, et allant jusqu'à 300 000 g/mol, contrairement aux élastomères obtenus au moyen des systèmes catalytiques connus.

On notera également que ces procédés selon l'invention permettent avantageusement de contrôler la distribution des masses moléculaires des élastomères diéniques obtenus, lesquels présentent un indice de polymolécularité  $I_p$  relativement réduit.

A titre de sel de métal alcalin d'un alcool insaturé aliphatique ou alicyclique utilisable dans ces procédés selon l'invention, on utilise de préférence un sel dont l'alcool comporte de 3 à 12 atomes de carbone et, à titre encore plus préférentiel, de 3 à 8 atomes de carbone.

Avantageusement, on utilise un sel de sodium ou de potassium d'un alcool insaturé aliphatique, tel que le tert-butylate de sodium, le tert-amylate de sodium ou l'isopentylate de sodium, ou bien d'un alcool insaturé alicyclique, tel qu'un cyclohexanolate dialkylé de sodium, par exemple le mentholate de sodium.

A titre d'initiateur organolithié utilisable dans ces procédés selon l'invention, on peut citer les composés monolithiés comportant un groupe hydrocarboné aliphatique ou alicyclique ayant de 1 à 10 atomes de carbone, tels que le n-butyllithium (n-BuLi en abrégé ci-après), le sec-butyllithium, le tert-butyllithium, le n-propyllithium, l'amyllithium, le cyclohexyllithium, ou le phényléthyllithium.

La quantité d'initiateur qui est utilisée pour former le système catalytique est de préférence comprise entre 0,002 et 0,01 mol par kg de monomère(s).

A titre d'agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes (atomes d'oxygène ou

d'azote) qui est utilisable dans ces procédés selon l'invention, on peut citer les agents polaires « multidentés » tels que les diéthers et les diamines, par exemple la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), le diméthoxyéthane (DME), le diéthylcarbitol (DEC), le triéthylèneglycoldiméthyléther (ou « triglyme »), le tétraéthylèneglycoldiméthyléther (ou « tétraglyme »), ou le dipipéridinoéthane.

Cet agent polaire est utilisé pour former le système catalytique selon l'invention à un taux compris entre 300 et 30000 parties pour un million de parties en poids de milieu réactionnel (ppm) et, de préférence, à un taux compris entre 500 et 3000 ppm.

On notera que les agents polaires comportant un seul hétéro-atome (agents « monodentés »), tels que les monoamines et les monoéthers, ne conviennent pas pour mettre en œuvre les procédés selon l'invention, du fait qu'ils ne permettent pas d'obtenir le taux massique précité d'unités vinyliques cycliques dans l'élastomère diénique.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le système catalytique utilisé dans ces procédés selon l'invention est tel que le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, le système catalytique utilisé dans ces procédés selon l'invention est tel que le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,6.

Selon un exemple particulier de mise en œuvre dudit procédé de cyclisation en continu selon l'invention, on utilise à titre de système catalytique un système comprenant ledit sel, ledit initiateur et ledit agent polaire et qui satisfait à la fois aux trois conditions suivantes :

- le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2 ou de 0,3 à 2,
- le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1, et
- le rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 3 à 100 et, avantageusement, à un domaine allant de 5 à 50.

Egalement à titre avantageux, pour l'obtention par les procédés selon l'invention (en continu ou non) d'élastomères diéniques de masse  $M_n$  spécifiquement égale ou supérieure à 100 000 g/mol, les systèmes catalytiques selon l'invention sont tels que le rapport molaire

(agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 15 à 40, ce qui représente des quantités d'agent polaire élevées dans ces systèmes catalytiques par rapport aux quantités utilisées dans les systèmes catalytiques connus.

5 Par ailleurs, le domaine précité allant de 0,01 à 0,2 pour le rapport molaire (sel / initiateur) est particulièrement bien adapté pour l'obtention, par le procédé selon l'invention en continu, d'élastomères de masse  $M_n$  égale ou supérieure à 100 000 g/mol et présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques qui est égal ou supérieur à 15 %, avantageusement égal ou supérieur à 20 %.

10 Quant au domaine allant de 0,3 à 2 pour ce même rapport molaire (sel / initiateur) et, à titre préférentiel, allant de 0,3 à 0,6, il est particulièrement bien adapté pour l'obtention, par le procédé selon l'invention en continu, d'élastomères de masse  $M_n$  inférieure ou égale à 30 000 g/mol et présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 35 %, avantageusement égal ou supérieur à 40 %.

15 On notera que ces élastomères de basse masse moléculaire ( $M_n$  inférieure ou égale à 30 000 g/mol) peuvent avantageusement être obtenus avec une quantité réduite d'initiateur organolithié, dans le système catalytique selon l'invention, ce qui contribue à réduire le coût d'obtention de ces élastomères de basse masse.

20 D'une manière générale, on notera par ailleurs que le taux massique d'unités vinyliques dans les élastomères obtenus par les procédés selon l'invention est compris entre 40 % et 65 %.

25 A titre de solvant hydrocarboné inerte utilisable dans les procédés selon l'invention, on peut citer les solvants aliphatiques ou alicycliques tels que le pentane, l'hexane, le mélange commercial hexane/ méthylcyclopentane, l'heptane, le méthylcyclohexane, ou le cyclohexane.

L'élastomère diénique préparé par les procédés selon l'invention peut être tout  
30 homopolymère ou copolymère obtenu par polymérisation :

- d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou de plusieurs de

ces monomères diènes conjugués entre eux, ou bien

- d'un ou plusieurs de ces monomères diènes conjugués avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant chacun de 8 à 20 atomes de carbone.

5 A titre de monomères diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

10 A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyltoluène", le para-tertiobutylstyrène, le divinylbenzène. On notera que le styrène est utilisé à titre préférentiel.

15 De préférence, on utilise dans les procédés selon l'invention le butadiène-1,3 et/ou l'isoprène à titre de monomère(s) diène(s) conjugué(s) et le styrène à titre de monomère vinylaromatique, pour l'obtention de copolymères de butadiène/ isoprène (BIR), de styrène/ butadiène (SBR), de styrène/ isoprène (SIR), ou de butadiène/ styrène/ isoprène (SBIR).

A titre encore plus préférentiel, on co-polymérise le butadiène-1,3 et le styrène pour l'obtention d'un SBR présentant au moins 70 % en poids de butadiène et au plus 30 % en poids de styrène et, de préférence, au moins 90 % de butadiène et au plus 10 % de styrène.

20 Les élastomères diéniques obtenus par les procédés selon l'invention peuvent être ramifiés (i.e. couplés ou étoilés) ou non.

25 Comme agent d'étoilage conviennent tout particulièrement le trichlorométhylsilane, le tétrachlorométhylsilane, le carbonate de diphenyle ou, à titre encore plus préférentiel, le tris(2,4-ditertbutylphényl)phosphite, tel que cela est décrit dans la demande de brevet français FR00/05344 au nom de la demanderesse.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

- On a utilisé la technique SEC (chromatographie d'exclusion par la taille) pour déterminer les masses moléculaires et les indices de polymolécularité des élastomères. Selon cette technique, on sépare physiquement les macromolécules suivant leurs tailles respectives à l'état gonflé, dans des colonnes remplies d'une phase stationnaire poreuse.

5 On utilise pour la séparation précitée un chromatographe commercialisé sous la dénomination « WATERS » et sous le modèle « 150C ». On utilise un jeu de deux colonnes « WATERS » dont le type est « STYRAGEL HT6E ».

10 - On a utilisé la technique « DSC » (« differential scanning calorimetry ») pour la mesure des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des élastomères obtenus.

- On a par ailleurs utilisé la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone  $^{13}\text{C}$  (RMN $^{13}\text{C}$ ) pour déterminer des caractéristiques de microstructure relatives aux élastomères obtenus. Le détail de cette caractérisation est explicité ci-après.

15 Les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  sont réalisées sur un spectromètre « Bruker AM250 ». La fréquence nominale du carbone  $^{13}\text{C}$  est de 62,9 MHz. Pour être quantitatifs, les spectres sont enregistrés sans effet « Overhauser Nucléaire » (NOE). La largeur spectrale est de 240 ppm. L'impulsion d'angle utilisée est une impulsion à  $90^\circ$  dont la durée est de 5  $\mu\text{s}$ . Un découplage à basse puissance et à large bande de proton est utilisé pour éliminer les couplages scalaires

20  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  durant l'acquisition  $^{13}\text{C}$ . Le temps de répétition de la séquence est de 4 secondes. Le nombre de transitoires accumulés pour augmenter le rapport signal/bruit est de 8192. Les spectres sont calibrés sur la bande du  $\text{CDCl}_3$  à 77 ppm.

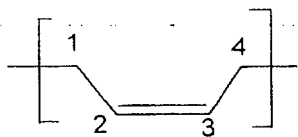
L'interprétation des spectres RMN des SBR et des BR a fait l'objet de nombreuses publications dans la littérature, par exemple constituées des documents suivants:

- 25 (1) Q.- T. Pham, R. Pétiaud, H. Waton, M.-F. Llauro-Darricades, Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers, Penton Press, London (1991).
- (2) Sato H., Ishikawa, T., Takebayashi K., Tanaka Y., Macromolecules, **22**, 1748-1753, (1989).
- (3) Harwood, H., J. Rubber Chem. Technology, **55**, 769-806, (1982).
- (4) Kobayashi E., Furakawa J., Ochiai M., Tsujimoto T, European Polym. J., **19**, 871-875, (1983).
- 30 (5) Jiao S., Chen X., Hu L., Yan B., Chinese J. Polym. Sci., **8**, 17-24, (1990).
- (6) Quack G., Fetters L. J., Macromolecules, **11**, N°2, 369-373, (1978).

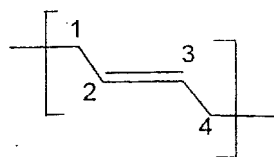
En particulier les structures de type vinylcyclopentane ont été mises en évidence et attribuées dans le document (6) ci-dessus.

Les microstructures mises en évidence pour les SBR et les BR sont les suivantes :

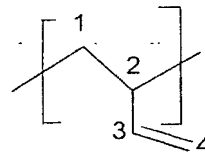
5



Butadiène 1,4-Cis - (C)

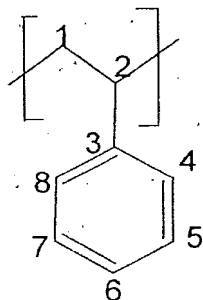


Butadiène 1,4-Trans - (T)

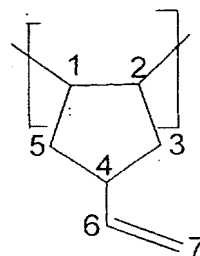


Butadiène 1,2 - (V)

10



Styrène- (S)



Vinyl-cyclopentane - (VCP)

15

Le tableau ci-après résume les déplacements chimiques correspondant aux différents carbones de ces structures, dans la zone des carbones insaturés.

Déplacements Chimiques	Attributions Structure - N° du carbone observé
145 - 140.6	V-3, VCP-6
116.6 - 113.2	V-4
126.5 - 124.9	S-6
132.9 - 126.9	S-4, S-5, S-7, S-8, C-2, C-3, T-2, T-3
145 - 140.6	V-3, VCP-6
147.1 - 145	S-3
113.2 - 111	VCP-7

20

Le rapport Cis/Trans de la partie diénique est déterminé dans la zone aliphatique du spectre, à partir des attributions bien connues de l'homme de l'art. (voir documents (1) à (5) ci-dessus).



**EXEMPLE 1 :****Préparation d'un SBR linéaire « témoin » de haute masse moléculaire  
(copolymère de styrène et de butadiène).**

La polymérisation est conduite en continu dans un réacteur parfaitement agité de 0,8 l. On introduit dans ce réacteur du cyclohexane, du butadiène, du styrène et de la tétraméthyléthylènediamine, selon des quantités massiques de 100/ 12,2/ 2,1/ 0,057, respectivement (la quantité de tétraméthyléthylènediamine dans le milieu réactionnel étant d'environ 500 ppm). On introduit en entrée de ligne 200  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi pour 100 g de monomères, afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 700  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi pour 100 g de monomères. On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à 80° C.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 98 % et la viscosité inhérente, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,05 dl/g. A la sortie du réacteur, on soumet le SBR obtenu à un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,2 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et de 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère).

La masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  du SBR obtenu, évaluée par la technique SEC précitée, est de 130 000 g/mol. L'indice de polymolécularité  $I_p$  est de 1,80.

La microstructure de ce SBR « témoin », déterminée par la technique RMN<sup>13</sup>C précitée, est telle qu'il présente, pour la partie butadiénique, une teneur massique en motifs vinyliques de 53 % et une teneur massique en motifs vinylocyclopentane de 10 %.

La température de transition vitreuse  $T_g$  de ce SBR « témoin » est de -31° C.

**EXEMPLE 2 :****Préparation d'un SBR linéaire selon l'invention de haute masse moléculaire.**

5 Ce SBR selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur, en plus des ingrédients ci-dessus, une solution de tertioamylate de sodium selon un rapport sodium/ lithium actif de 0,2. Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement en sortie du réacteur, est de 97 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 1,80 dl/g.

10 Le SBR obtenu présente une masse  $M_n$  de 120 000 g/mol et un indice  $I_p$  de 2,47.

Dans ce SBR linéaire selon l'invention, la teneur massique d'enchaînements styréniques est de 15 %. Pour la partie butadiénique, la teneur massique d'enchaînements vinyliques est de 53 % et la teneur massique en motifs vinylocyclopentane est de 23 %.

La  $T_g$  de ce SBR selon l'invention est de  $-14^\circ \text{C}$ .

**EXEMPLE 3 :****Préparation d'un SBR étoilé « témoin » de haute masse moléculaire.**

20 Ce SBR est préparé en continu dans un réacteur parfaitement agité de 14 l.

On introduit dans ce réacteur du cyclohexane, du butadiène, du styrène et de la tétraméthyléthylènediamine, selon des quantités massiques de 100/ 13,6/ 0,7/ 0,17, respectivement (la quantité de tétraméthyléthylènediamine dans le milieu réactionnel étant d'environ 1500 ppm). On introduit en entrée de ligne 300  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi pour 100 g de monomères, afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 500  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi pour 100 g de monomères, de telle sorte que le rapport molaire (tétraméthyléthylènediamine / n-BuLi) soit d'environ 17.

30 On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à  $80^\circ \text{C}$ .

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 84 % et la viscosité inhérente du SBR obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,21 dl/g. A la sortie du réacteur, on introduit un agent d'étoilage constitué de tris-(2,4-di-tert-butylphényl)phosphite, puis on soumet ce SBR étoilé à un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,2 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et de 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

La masse  $M_n$  de ce SBR étoilé est de 135 000 g/mol, et l'indice  $I_p$  est de 1,85.

Ce SBR étoilé « témoin » présente une teneur massique en enchaînements styréniques de 5 %. Pour la partie butadiénique, il présente une teneur massique en motifs vinyliques de 60 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 9 %.

La  $T_g$  de ce SBR « témoin » est de  $-34^\circ \text{C}$ .

#### EXEMPLE 4 :

##### Préparation d'un SBR étoilé selon l'invention de haute masse moléculaire.

Ce SBR selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 3, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur, en plus des ingrédients ci-dessus, une solution de tertioamylate de sodium selon un rapport sodium/lithium actif de 0,04, et que l'on introduit à l'entrée du réacteur 660  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi pour 100 g de monomères. Le rapport molaire (sodium / tétraméthyléthylènediamine) est égal à 0,002. Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 90 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,30 dl/g. On procède à l'étoilage de ce SBR comme indiqué à l'exemple 3.

Ce SBR étoilé présente une masse  $M_n$  de 260 000 g/mol et un indice  $I_p$  de 2,56.

La teneur massique de ce SBR étoilé selon l'invention en enchaînements styréniques est de 6 %. Pour la partie butadiénique, la teneur massique d'enchaînements vinyliques est de 57 % et la teneur massique en motifs vinylcyclopentane est de 22 %.

La  $T_g$  de ce SBR selon l'invention est de  $-25^\circ \text{C}$ .

**EXEMPLE 5 :****Préparation d'un BR (polybutadiène) étoilé selon l'invention de haute masse.**

5 Ce BR selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 4, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur une quantité de butadiène égale à 14,3 parties pour cent parties de cyclohexane, que l'on n'introduit pas de styrène dans ce réacteur et que l'on introduit à l'entrée du réacteur 600  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi pour 100 g de monomères.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 92 %, et la viscosité inhérente du BR obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 1,86 dl/g. On introduit comme précédemment l'agent d'étoilage précité à la sortie du réacteur, avant de soumettre le BR étoilé obtenu au même traitement anti-oxydant.

15 Ce BR étoilé présente une masse  $M_n$  égale à 181 000 g/mol et un indice  $I_p$  égal à 2,89.

Ce BR étoilé selon l'invention présente une teneur massique d'enchaînements vinyliques de 56 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 20 %.

La  $T_g$  de ce BR selon l'invention est de  $-29^\circ \text{C}$ .

**EXEMPLE 6 :****Préparation d'un SBR linéaire « témoin » de basse masse moléculaire.**

25 La polymérisation est conduite en continu dans un réacteur parfaitement agité de 0,8 l. On introduit dans ce réacteur du cyclohexane, du butadiène, du styrène et de la tétraméthyléthylènediaminé, selon des quantités massiques de 100/ 12,30/ 2/ 0,35, respectivement (la quantité de tétraméthyléthylènediamine dans le milieu réactionnel étant d'environ 3000 ppm). On introduit en entrée de ligne 200  $\mu\text{mol}$  de n-BuLi pour 100 g de monomères, afin de neutraliser les impuretés protiqués apportées par les différents  
30 constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 1500  $\mu\text{mol}$ .

de n-BuLi pour 100 g de monomères, de telle sorte que le rapport molaire (tétraméthyléthylènediamine / n-BuLi) soit de 6,66.

On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à 80° C.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 98 % et la viscosité inhérente, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 0,90 dl/g. A la sortie du réacteur, on soumet le SBR obtenu au traitement anti-oxydant mentionné dans les exemples précités.

La masse Mn du SBR obtenu est de 50 000 g/mol.

Ce SBR « témoin » présente une teneur massique en enchaînements styréniques de 16 % et, pour la partie butadiénique, une teneur massique en motifs vinyliques de 57 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 17 %.

La température de transition vitreuse Tg de ce SBR « témoin » est de -19° C.

#### EXEMPLE 7 :

##### Préparation d'un SBR linéaire selon l'invention de basse masse moléculaire

Ce SBR selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 6, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur, en plus des ingrédients ci-dessus, une solution de tertioamylate de sodium selon un rapport sodium/lithium actif de 0,4. Le rapport molaire (sodium / tétraméthyléthylènediamine) est égal à 0,05.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement en sortie du réacteur, est de 99 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 0,43 dl/g.

Ce SBR linéaire selon l'invention présente une Mn égale à 6 000 g/mol.

Dans ce SBR selon l'invention, la teneur massique d'enchaînements styréniques est de 16 % et, pour la partie butadiénique, la teneur massique d'enchaînements vinyliques est de 43 % et la teneur massique en motifs vinylcyclopentane est de 40 %.

La Tg de ce SBR selon l'invention est de -12° C.

## REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'un élastomère diénique présentant des unités vinyliques cycliques, par polymérisation anionique d'un ou de plusieurs monomères comprenant au moins un monomère diène conjugué, tel que le butadiène, ledit procédé consistant à faire réagir, dans un solvant hydrocarboné inerte, le ou les monomères avec un système catalytique comprenant un initiateur organolithié et un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, caractérisé en ce que ledit procédé consiste :

(i) à incorporer audit système catalytique un sel d'un métal alcalin d'un alcool insaturé aliphatique ou alicyclique, de manière que ledit système satisfasse à la fois aux trois conditions suivantes :

- le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2,
- le rapport molaire (sel/ agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5, et
- le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est strictement compris entre 8 et 100,

(ii) à faire réagir dans ledit solvant ledit ou lesdits monomères avec ledit système catalytique, pour l'obtention d'un élastomère diénique présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques qui soit égal ou supérieur à 8 % et une masse moléculaire moyenne en nombre qui soit comprise entre 500 et 300 000 g/mol.

2) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser ladite polymérisation pour obtenir un élastomère diénique de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 50 000 et 300 000 g/mol.

3) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 15 à 40.

4) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1.

5) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,6.

5 6) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2.

10 7) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,3 à 0,6.

15 8) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit sel est un sel de sodium d'un alcool aliphatique présentant de 3 à 12 atomes de carbone, tel que le tert-amylate de sodium.

9) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent polaire appartient au groupe constitué par les diamines et les diéthers.

20 10) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent polaire est la tétraméthyléthylènediamine.

25 11) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à faire réagir le produit de ladite polymérisation avec un agent de couplage ou d'étoilage, pour l'obtention d'un élastomère diénique ramifié.

30 12) Procédé de préparation d'un élastomère diénique présentant des unités vinyliques cycliques, par polymérisation anionique d'un ou de plusieurs monomères comprenant au moins un monomère diène conjugué, tel que le butadiène, ledit procédé consistant à faire

réagir, dans un solvant hydrocarboné inerte, le ou les monomères avec un système catalytique comprenant un initiateur organolithié et un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, caractérisé en ce que ledit procédé consiste :

(i) à incorporer audit système catalytique un sel d'un métal alcalin d'un alcool insaturé aliphatique ou alicyclique, de manière que ledit système satisfasse à la fois aux trois conditions suivantes :

- le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2,
- le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5, et
- le rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 3 à 100,

(ii) à faire réagir en continu, dans ledit solvant, ledit ou lesdits monomères avec ledit système catalytique, pour l'obtention d'un élastomère diénique présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques qui soit supérieur à 10 % et une masse moléculaire moyenne en nombre qui soit comprise entre 500 et 300 000 g/mol.

13) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser ladite polymérisation pour obtenir un élastomère diénique de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 50 000 et 300 000 g/mol.

14) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 5 à 50;

15) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 15 à 40.

16) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1.



17) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,6.

18) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2.

19) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,3 à 0,6.

20) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser ladite polymérisation pour obtenir un élastomère diénique de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 100 000 et 300 000 g/mol et présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques qui est égal ou supérieur à 15 %.

21) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser ladite polymérisation pour obtenir un élastomère diénique de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 30 000 g/mol et présentant un taux massique d'unités 1,2 cycliques qui est égal ou supérieur à 35 %.

22) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit sel est un sel de sodium d'un alcool aliphatique présentant de 3 à 12 atomes de carbone, tel que le tert-amylate de sodium.

23) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent polaire appartient au groupe constitué par les diamines et les diéthers.

24) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications



précédentes, caractérisé en ce que ledit agent polaire est la tétraméthyléthylènediamine.

25) Procédé de préparation d'un élastomère diénique selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à faire réagir le produit de ladite polymérisation avec un agent de couplage ou d'étoilage, pour l'obtention d'un élastomère diénique ramifié.

26) Elastomère diénique comportant des unités vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 8 %, tel qu'un polybutadiène, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en nombre qui est comprise entre 10 000 et 300 000 g/mol.

27) Elastomère diénique selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en nombre qui est comprise entre 50 000 et 300 000 g/mol.

28) Elastomère diénique selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en nombre qui est comprise entre 100 000 et 300 000 g/mol.

29) Elastomère diénique selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'il comporte des unités vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 15 %.

30) Système catalytique utilisable pour préparer des élastomères diéniques présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques supérieur à 10 % par polymérisation de diènes conjugués, ledit système comprenant un initiateur organolithié et un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend également un sel d'un métal alcalin d'un alcool insaturé aliphatique ou alicyclique, et en ce qu'il satisfait à la fois aux trois conditions suivantes :

- le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2 ou de 0,3 à 2,
- le rapport molaire (sel/ agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1, et
- le rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 3 à 100.

31) Système catalytique selon la revendication 30, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 5 à 50.

32) Système catalytique selon la revendication 31, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (agent polaire / initiateur) appartient à un domaine allant de 15 à 40.

33) Système catalytique selon une des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2.

34) Système catalytique selon une des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,3 à 0,6.

35) Système catalytique selon une des revendications 30 à 34, caractérisé en ce que ledit sel est un sel de sodium d'un alcool aliphatique présentant de 3 à 12 atomes de carbone, tel que le tert-amylate de sodium.

36) Système catalytique selon une des revendications 30 à 35, caractérisé en ce que ledit agent polaire appartient au groupe constitué par les diamines et les diéthers.

37) Système catalytique selon une des revendications 30 à 36, caractérisé en ce que ledit agent polaire est la tétraméthyléthylènediamine.

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, LLP  
Attorney Dkt 033818-032  
Jean-Luc CABIOCH et al.  
FRANCE Document No. 01/10287  
U.S. File: January 14, 2004  
PRIORITY 1 of 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**